

24.09.03

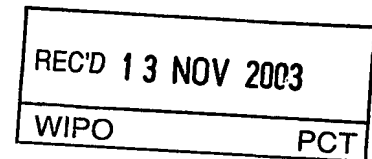
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 2 5 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 7 9 0 0 3  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 9 0 0 3]



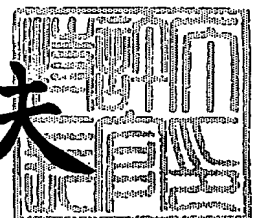
出 願 人  
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 KP2927  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03G 9/08

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸ノ内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 木所 広人

## 【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100104684

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 関根 武

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107939

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 大島 由美子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100100413

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 渡部 温

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 158194

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも顔料及び結着樹脂を含有するトナーであって、  
該トナー 0.2 g を 100 ml のテトラヒドロフランに分散させた分散液をポアサイズが 0.45  $\mu$ m のフィルターで濾過して得られた濾液が、分光光度計で測定した際に、640～680 nm に最大吸収を有し、0.2 以上の吸光度を有するトナー。

【請求項 2】 上記濾液が、分光光度計で測定した際に、テトラヒドロフランに対して 10 以上の色差  $\Delta E$  を有する請求項 1 に記載のトナー。

【請求項 3】 更に帯電制御樹脂を含有する、請求項 1 又は 2 に記載のトナー。

【請求項 4】 上記顔料がフタロシアニン系顔料である、請求項 1～3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 5】 水抽出液の pH が 4～7 の範囲である、請求項 1～4 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 6】 重合性単量体とシアン顔料とを含有する重合性単量体組成物を水系分散媒体中で重合させる工程を有するトナーの製造方法であって、

上記重合性単量体組成物中に、ラジカル重合性を有する、エポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を含有させることを特徴とする、トナーの製造方法。

【請求項 7】 上記エポキシ化合物又は酸ハロゲン化物の含有量が、上記重合性単量体中 0.1～5 重量%である、請求項 6 に記載のトナーの製造方法。

【請求項 8】 上記重合性単量体組成物が、更に帯電制御樹脂を含有する、請求項 6 又は 7 に記載のトナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関する。更に詳細には、顔料の分散性に優れたトナーに関する。

## 【0002】

電子写真法とは、感光体に形成された静電荷像を、着色粒子と外添剤とからなるトナーを含有する静電潜像現像剤で現像し、必要に応じて紙又は印刷物等の記録材に、帯電したトナーを転写した後、転写されたトナーを定着して複写物を得る方法である。フルカラー電子写真法によるカラー画像の形成は、マゼンタ、シアン及びイエローの3色のトナー、好ましくは上記3色のトナーに加え、ブラックの4色のトナーを用いて全ての色の再現を行うものである。

## 【0003】

フルカラー電子写真法によるフルカラー画像の形成方法としては、例えば原稿から反射した光をアナログ又はデジタル的に色分解した後、この情報が感光体の光導電層に導かれ、まず1色目の静電潜像が形成される。次いで、現像、転写工程を経た後、1色目のトナーが紙等の記録材上に転写され保持される。2色目以降についても、同様の操作が繰り返されることにより、同一の記録材上に複数色のトナーが重ね合わせられる。これを加熱、加圧、溶剤蒸気等の種々の方式で定着することによって、最終のフルカラー画像が得られる。

## 【0004】

上述したように、フルカラー電子写真法によるフルカラー画像は、記録材上に最大4色のトナーが重ね合わせられることになる。このため、紙等の記録材上の単位面積当たりのトナー定着量は黒色単色の場合より多くなり、画面に好ましくない影響が出る場合がある。例えば、定着後に記録材にソリ（コックル）が生じたり、画像に凹凸感が出たり、色の透明性、鮮明性、色再現性が劣る場合がある。

## 【0005】

上記問題を解決するためには、各色のトナー使用量を少量にすることが好ましいが、トナー使用量を少なくすると色濃度の低下が問題となる。色濃度低下の問題を解決するためには、トナー重量に対する顔料の添加割合を大きくすることが考えられるが、顔料の添加割合を大きくすると、トナーの定着性や帯電性等の基本的なトナー特性に影響が出る場合があり、この方法にも限界がある。

## 【0006】

顔料は、トナー中の添加量が同一であれば、その粒子径が小さくなるほど濃度が高くなる。これは、トナー中に存在する顔料粒子の数（すなわち、顔料の表面積）が多くなるので、顔料粒子に照射された光のうち、特定の波長の光が吸収されて色を発することが多くなるためと考えられる。ただし、顔料粒子の粒子径が小さくなりすぎると、光が透過して発色が抑制されることもある。また、粒子径の小さい顔料粒子であっても凝集してしまうと、粒子径の大きいものと変わらず、従って顔料粒子はトナー中に均一に分散される必要がある。

#### 【0007】

一般に、トナー中の顔料の粒子径を小さくする方法としては、例えばサンドミル、3本ロールミル、ボールミル、エクストルーダー等の分散機を用いて粒子径を小さくする方法が挙げられる。通常は、顔料の一次粒子が弱く凝集して二次粒子になっているが、上記方法は、二次粒子を一次粒子に戻す程度であり、上記方法によっては顔料粒子をより微細化することは困難である。高速のサンドミル等を用いることによって、顔料粒子を更に微細化することも可能ではあるが、この方法では非常に多大なエネルギーを必要とする。

#### 【0008】

顔料粒子を微細化する他の方法としては、顔料粒子、結着樹脂等を加熱しながら2本ロールやバンバリーミキサー等を用いて強力で練り込む方法が知られている。しかしながら、顔料は一般に高温下においては結晶成長するため、この方法では機械的な破壊力と結晶成長とが平衡状態に達した時に終点となり、顔料粒子を微細化するには限界がある。

#### 【0009】

さらに、顔料粒子の粒子径を小さくする方法として、顔料と、水溶性無機塩、例えば食塩等との混合物を少量の水溶性溶剤で湿潤し、次いでニーダー等を用いて強く練り込んだ後、無機塩及び溶剤を水洗除去し、乾燥して一次粒子の細かい顔料粒子を得る方法がある。しかし、この方法によっても、乾燥の際に顔料が強い二次凝集を起こして顔料粒子の粒子径が大きくなってしまう場合がある。

#### 【0010】

上述したように、顔料粒子の粒子径を小さくすることは困難なことであるが、

粒子径の小さい顔料をトナー中に均一に分散させることは更に困難なことである。特に、重合性単量体中に顔料を分散させて重合する方法によってトナーを製造する方法では、重合性単量体の重合が進行する過程で、顔料が凝集する傾向があるからである。

#### 【0011】

特開平9-160299号公報には、エポキシ基を有するロジン又はロジン変性化合物で処理した顔料を主成分とする静電像現像トナーが開示されている。また、特開平7-43944号公報には、カルボキシル基を含有するスチレン-アクリル系共重合体樹脂とグリシジル基を含有するアクリル樹脂とを含有する電子写真用トナーが、特開平6-11890号公報には、グリシジル基を有するスチレンのアクリル樹脂を含有する電子写真用トナーが開示されている。上記公報に開示されたトナーにおいては顔料の分散性は向上しているが、上記公報に開示されたトナーは、形状が球状ではなく、表面に凹凸が形成されるため、転写性や解像度が悪化するという問題がある。さらに、固体のトナー原料を金属等に衝突させて製造するため、得られたトナーが割れやすいという問題もある。

#### 【0012】

特開平11-72968号公報には、エポキシ構造と、含硫黄構造または含リン構造とを有する重合体からなる帯電制御剤の存在下で重合して得られた静電荷像現像用トナーが開示されている。該公報に開示されたトナーは、耐オフセット、低温定着、保存安定性等に優れるものであるが、画像濃度では更なる向上が望まれている。

#### 【0013】

特開平10-48883号公報には、重合性単量体中に顔料を分散させる際の分散剤としてエポキシ系樹脂を使用する着色微粒子を含有する電子写真用トナーが開示されている。該公報で用いられているエポキシ系樹脂はエポキシ樹脂及びエポキシ樹脂の前駆体まで含まれ、この前駆体は一般に多官能エポキシ化合物からなり、これにアミン化合物等の硬化促進剤を添加してエポキシ基間での開環重合によりエポキシ樹脂を形成し、顔料分散剤として用いている。このエポキシ樹脂の硬化反応は速いため、未反応のエポキシ基の消費が速く、顔料の分散効果はほとんど

期待できない。

従って、顔料の分散性に優れ、良好な画像を得ることができるトナーが待望されている。

【0014】

【特許文献1】

特開平9-160299号公報

【特許文献2】

特開平7-43944号公報

【特許文献3】

特開平6-11890号公報

【特許文献4】

特開平11-72968号公報

【特許文献5】

特開平10-48883号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、顔料の分散性に優れるとともに良好な画像を得ることができるトナーを提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、テトラヒドロフランに分散させたトナー分散液を濾過した濾液が、分光光度計で測定した際に、特定の範囲に最大吸収を有し、特定の範囲の吸光度を有するトナーが上記目的を達成し得るという知見を得た。

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、少なくとも顔料及び結着樹脂を含有するトナーであって、該トナー0.2gを100mlのテトラヒドロフランに分散させた分散液をポアサイズが0.45 $\mu$ mのフィルターで濾過して得られた濾液が、分光光度計で測定した際に、640～680nmに最大吸収を有し、0.2以上の吸光度を有するトナーを提供するものである。



上記トナーは、含量の分散性に優れ、かつ良好な画像を得ることができるものである。

上記濾液は、分光光度計で測定した際に、テトラヒドロフランに対して10以上の色差 $\Delta E$ を有することが好ましい。

本発明のトナーに含有される顔料としては、フタロシアニン系顔料が挙げられる。

#### 【0017】

本発明のトナーには、更に帯電制御樹脂を含有することが好ましい。

本発明のトナーは、その水抽出液のpHが4～7の範囲であることが好ましい。

#### 【0018】

また、本発明は、重合性単量体とシアン顔料とを含有する重合性単量体組成物を水系分散媒体中で重合する工程を有するトナーの製造方法であって、

上記重合性単量体組成物中にラジカル重合性を有するエポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を含有することを特徴とする、トナーの製造方法を提供するものである。

本発明のトナー製造方法における、重合性単量体組成物中のエポキシ化合物又は酸ハロゲン化物の含有量が0.1～5重量%であることが好ましい。

本発明のトナー製造方法における、重合性単量体組成物は、更に帯電制御樹脂を含有することが好ましい。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のトナーについて説明する。

本発明のトナーは、少なくとも顔料及び結着樹脂を含有するトナーであり、0.2gのトナーを100mlのテトラヒドロフランに分散させた分散液をポアサイズが0.45 $\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して得られた濾液は、分光光度計で測定した際に、640～680nmに最大吸収を有し、0.2以上の吸光度を有する。

#### 【0020】

本発明のトナーは、少なくとも顔料及び結着樹脂を含有する。

結着樹脂としては、従来よりトナーの結着樹脂として用いられている樹脂類を用いることができる。例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の重合体；スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、ポリオレフィン、(メタ)アクリレート樹脂、ノルボルネン系樹脂、スチレン系樹脂の各水添物などが挙げられる。

#### 【0021】

結着樹脂を得るための重合性単量体として、モノビニル系単量体、架橋性単量体及びマクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、着色粒子中の結着樹脂成分となる。

モノビニル系単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸の誘導体；等が挙げられる。

モノビニル系単量体は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。上記モノビニル系単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体との併用が好適に用いられる。

#### 【0022】

モノビニル系単量体と共に、架橋性単量体及び重合体を用いると、ホットオフセット改善に有効であるので、架橋性単量体及び重合体を併用することが好ましい。ここで架橋性単量体とは、重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2個以上有する単量体である。このような単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、

ジビニルナフタレン及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル、ジビニルエーテル等の分子内にビニル基を2個有する化合物；ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアクリレート等の分子内にビニル基を3個以上有する化合物等が挙げられる。

#### 【0023】

架橋性重合体とは、2個以上のビニル基を有する重合体のことを意味し、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体を縮合反応することによって得られるエステルが挙げられる。

これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。使用量は、モノビニル単量体100重量部に対して、好ましくは10重量部以下であり、更に好ましくは0.1～2重量部である。

#### 【0024】

本発明においては、マクロモノマーを単量体として用いることができる。また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温定着性とのバランスが良くなるので、マクロモノマーを併用することが好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するものであり、数平均分子量が、好ましくは1,000～30,000のオリゴマー又はポリマーである。数平均分子量が1,000未満のものをを用いると、トナーの表面部分が柔らかくなり、保存性が低下する場合がある。一方、数平均分子量が30,000を超えるものをを用いると、マクロモノマーの溶融性が悪くなり、定着性及び保存性が低下する場合がある。ここで、ビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。共重合のし易さの観点からメタクリロイル基が好ましい。

#### 【0025】

マクロモノマーとしては、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものを用いることが好ましい。

本発明において用いられるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体を有するマクロモノマー等が挙げられる。上記の中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合することにより得られる重合体が好ましく用いられる。

#### 【0026】

マクロモノマーを併用する場合、その使用量は、モノビニル単量体100重量部に対し、好ましくは0.01～10重量部であり、更に好ましくは0.03～5重量部であり、最も好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用量が0.01重量部未満であるとトナーの保存性が悪くなる場合があり、一方、マクロモノマーの使用量が10重量部を超えると、定着性が低下する場合がある。

#### 【0027】

上記結着樹脂には、顔料の分散性を向上させ、また再凝集を防ぐため、ラジカル重合性を有するエポキシ化合物又はラジカル重合性を有する酸ハロゲン化物を配合することが好ましい。

ラジカル重合性を有するエポキシ化合物としては、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、スチリルグリシジルエーテル、エポキシ樹脂等が挙げられる。

ラジカル重合性を有する酸ハロゲン化物としては、例えば、アクリルクロリド、メタクリルクロリド、スチレンカルボニルクロリド、スチレンスルフォニルクロリド、2-メタクリロイロキシエチルサクシニルクロリド、2-メタクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタリルクロリド等のクロリド化合物やアクリルブロミド、メタクリルブロミド、スチレンカルボニルブロミド、スチレンスルフォニルブロミド、2-メタクリロイロキシエチルサクシニルブロミド、2-メタクリ

ロイロキシエチルヘキサヒドロフタリルブロミド等のブロミド化合物等が挙げられる。

#### 【0028】

ラジカル重合性を有するエポキシ化合物又は酸ハロゲン化物を配合する場合、その配合量は、結着樹脂成分を形成するために用いられる重合性単量体中、好ましくは0.1～5重量%であり、更に好ましくは0.2～3重量%である。エポキシ化合物又は酸ハロゲン化物の含有量が0.1重量%未満であると、顔料の分散効果が不十分になり、5重量%を超えるとホットオフセットが発生するなど、画質が低下する場合がある。

ラジカル重合性を有する、エポキシ化合物及び酸ハロゲン化物は、1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0029】

本発明に用いられる顔料としてはシアン顔料が挙げられる。シアン顔料としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が挙げられる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。上記の中でも、特に銅フタロシアニン化合物が好ましい。

上記顔料の使用量は、重合性単量体100重量部に対して好ましくは1～10重量部である。

#### 【0030】

本発明のトナーには、帯電制御剤が含有されていることが好ましい。帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができる。

#### 【0031】

帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂を用いることが好ましい。このような帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり、高速におけるカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるので、本発明において好ましく用いられる。例えば、上記顔料を帯電制御樹脂に混練して使用することが好ましい。

## 【0032】

帯電制御樹脂には、負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂とがあり、本発明のトナーを負帯電性トナーとするか、正帯電性トナーとするかによって、使い分けることが好ましい。以下、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂について説明する。

負帯電制御樹脂としては、重合体の側鎖に、カルボキシ基又はその塩、フェノール類基又はその塩、チオフェノール基又はその塩、スルホン酸基又はその塩から選択される置換基を有する樹脂等が挙げられる。

重合体の側鎖に含有される、上記置換基の塩としては、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、クロム、鉄、マンガン、コバルト等の金属との塩、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン等の有機塩基との塩が挙げられる。

## 【0033】

上記の中でも、重合体の側鎖にスルホン酸基又はその塩を有する樹脂が好ましく用いられる。具体的には、スルホン酸基又はその塩を含有するモノビニル単量体と、該モノビニル単量体と共重合可能な他のモノビニル単量体を共重合することによって得られる樹脂が挙げられる。共重合可能な他のモノビニル単量体としては、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体等が挙げられる。

## 【0034】

スルホン酸基又はその塩を含有するモノビニル単量体としては、例えばスチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタクリルスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。

## 【0035】

エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル等が挙げられる。

芳香族ビニル単量体としては、例えばスチレン、メチルスチレン、ビニルトル

エン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等が挙げられる。

エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば（メタ）アクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられる。

#### 【0036】

スルホン酸基又はその塩を含有するモノビニル単量体の配合量は、負帯電制御樹脂中、好ましくは0.5～15重量%であり、更に好ましくは1～10重量%である。スルホン酸基又はその塩を含有するモノビニル単量体の配合量が0.5重量%未満であると、顔料の分散性が不十分となり、画像濃度、透過性が低下する場合があり、15重量%を超えると、高温高湿下における帯電量の低下が大きくなり、カブリが発生する場合がある。

#### 【0037】

負帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2000～50000のものが好ましく、4000～40000のものが更に好ましく、6000～35000のものが最も好ましい。負帯電制御樹脂の重量平均分子量が2000未満であると、トナーを製造する際の混練時の粘度が低くなり過ぎ、顔料の分散が不十分になる場合がある。

負帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～80℃であり、更に好ましくは45～75℃であり、最も好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度が40℃未満であるとトナーの保存性が悪くなり、80℃を超えると定着性が低下する場合がある。

#### 【0038】

正帯電制御樹脂としては、例えば、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{-NHCH}_3$ 、 $\text{-N(CH}_3)_2$ 、 $\text{-NHC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{-NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 等のアミノ基を含有する樹脂、及びそれらがアンモニウム塩化された官能基を含有する樹脂が挙げられる。このような樹脂は、例えばアミノ基を含有するモノビニル単量体と、それと共重合可能なモノビニル単量体を共重合することによって得られる。また、上記のようにして得られた共重合体をアンモニウム塩化することによって得られる。更にまた、アンモニウム塩基を含有するモノビニル単量体と、それと共重合可能なモノビニル単量体と共重合

することによっても得られるが、これらの方法に限定されない。アミノ基を含有するモノビニル単量体と共重合可能なモノビニル単量体や、アンモニウム塩基を含有するモノビニル単量体と共重合可能なモノビニル単量体としては、負帯電性制御樹脂を得るために用いられるものが挙げられる。

#### 【0039】

アミノ基を含有するモノビニル単量体としては、例えば、(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド系単量体; (メタ) アクリル酸 3- (ジメチルアミノ) プロピル等の (メタ) アクリル酸系誘導体; アリルアミン; 2-アミノスチレン、4-アミノスチレン等のスチレン系誘導体等が挙げられる。

#### 【0040】

共重合体をアンモニウム塩化するために用いられるアンモニウム化剤としては、通常に用いられるものが用いられ、例えばヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化メチル、臭化エチル等のハロゲン化アルキル; パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸プロピル等のパラトルエンスルホン酸アルキルエステル等が挙げられる。

#### 【0041】

アミノ基及びアンモニウム塩基等の官能基を有するモノビニル単量体の配合量は、正帯電制御樹脂中、好ましくは0.5~15重量%であり、更に好ましくは1~10重量%である。官能基を有するモノビニル単量体の含有量が0.5重量%未満であると、顔料の分散性が不十分となり、画像濃度、透過性が低下する場合があります、15重量%を超えると、高温高湿下における帯電量の低下が大きくなり、カブリが発生する場合があります。

#### 【0042】

正帯電制御樹脂としては、重量平均分子量が2000~30000のものが好ましく、4000~25000のものが更に好ましく、6000~20000のものが最も好ましい。正帯電制御樹脂の重量平均分子量が2000未満であると、トナーを製造する際の混練時の粘度が低くなり過ぎ、顔料の分散が不十分にな



る場合がある。

正帯電制御樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～100℃であり、更に好ましくは45～80℃であり、最も好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度が40℃未満であるとトナーの保存性が悪くなり、100℃を超えると定着性が低下する場合がある。

#### 【0043】

本発明のトナーにおいては、上記負帯電制御樹脂と上記正帯電制御樹脂を併用してもよく、その使用割合は、静電荷像現像用トナーを負帯電性トナーとするか、正帯電性トナーとするかによって異なる。負帯電性トナーを得る場合には、負帯電制御樹脂中の負帯電性をもたらす官能基（例えば、スルホン酸基）のモル当量数が、正帯電制御樹脂中の正帯電性をもたらす官能基（例えば、第4級アンモニウム塩基）のモル当量数より多くなるように調整する。正帯電性トナーを得る場合には、上記と逆である。

上述した帯電制御樹脂の使用量は、結着樹脂を得るために使用される重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01～30重量部であり、更に好ましくは0.3～25重量部である。

#### 【0044】

本発明のトナーには、低温定着性を改善し、フィルミングを防止する等の観点から離型剤を含有していてもよい。

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン等のポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ等の植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン等の鉱物系ワックスフィッシャートロプシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート等の多官能エステル化合物等が挙げられる。

#### 【0045】

上記の中でも、合成ワックス（特にフィッシャートロプシュワックス）、多官能エステル化合物が好ましく用いられる。また、中でも示差走査熱量計により測

定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～150℃、好ましくは50～120℃、特に好ましくは60～100℃の範囲にある多官能エステル化合物が、トナーとしての定着-剥離性バランスの面で特に好ましい。とりわけ分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下であるジペンタエリスリトールエステルは、定着温度低下に著効を示す。なお、吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤の含有量は、結着樹脂を形成するための重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、1～15重量部であることが更に好ましい。

上記離型剤は、1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0046】

本発明のトナーは、コアシェル構造（カプセル構造ともいう）の粒子としてもよい。コアシェル構造粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。コア層を形成するコア用単量体としては、結着樹脂を形成する重合性単量体と同様のものを挙げることができる。

#### 【0047】

コアシェル型トナーの場合、コア層を構成する重合体のガラス転移温度は、好ましくは0～80℃であり、更に好ましくは40～60℃である。ガラス転移温度が80℃を超えると定着温度が高くなる場合があり、一方、0℃未満であると、保存性が低下することがある。

また、シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、コア層を構成する重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、トナーの保存性を向上させるために、好ましくは50～130℃であり、更に好ましくは60～120℃であり、最も好ましくは80～110℃である。ガラス転移点が50℃未満であると保存性が低下することがあり、一方、130℃を超えると定着性が低下する場合がある。シェル層を形成するシェル用単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタ

クリレート等を用いることが好ましい。

コア層を構成する重合体のガラス転移温度とシェル層を構成する重合体のガラス転移温度の差は、10℃以上であることが好ましく、20℃以上であることが更に好ましく、30℃以上であることが最も好ましい。この差より小さいと保存性と定着性のバランスが低下する場合がある。

#### 【0048】

コアシェル型トナーのコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、好ましくはコア層／シェル層の重量比率は80／20～99.9／0.1である。

シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることがある。

#### 【0049】

本発明のトナー0.2gを100mlのテトラヒドロフランに分散させたトナー分散液をポアサイズが0.45μmのフィルターで濾過して得られた濾液は、分光光度計で測定した際に、640～680nmに最大吸収を有し、好ましくは650～670nmに最大吸収を有する。また、その最大吸収において0.2以上の吸光度を有し、好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.6以上の吸光度を有する。最大吸収における吸光度が0.2未満であるとトナー中の顔料の分散が不十分となり、定着後の印字濃度が低下する。

#### 【0050】

本発明のトナー0.2gを100mlのテトラヒドロフランに分散させたトナー分散液をポアサイズが0.45μmのフィルターで濾過して得られた濾液は、分光光度計で測定した際に、テトラヒドロフランに対して10以上の色差ΔEを有することが好ましく、30以上の色差ΔEを有することが更に好ましい。色差ΔEが10未満であるとトナー中の顔料の分散が不十分となり、定着後の印字濃度が低下する。

本発明のトナーは、その体積平均粒径(D<sub>v</sub>)が好ましくは3～10μmであり、更に好ましくは4～8μmである。D<sub>v</sub>が3μm未満であるとトナーの帯電量が小さくなり、カブリが発生する場合があります、10μmを超えると解像度が低

下しやすくなる場合がある。

#### 【0051】

本発明のトナーは、その体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_p$ ) の比 ( $D_v/D_p$ ) は通常 1～1.3 であり、好ましくは 1～1.2 である。 $D_v/D_p$  が 1.3 を超えると転写性が低下したり、カブリが発生したりする場合がある。

#### 【0052】

また、トナーの長径  $r_l$  を短径  $r_s$  で割った値 ( $r_l/r_s$ ) は、好ましくは 1～1.2 の範囲であり、更に好ましくは 1～1.1 である。この値が 1.2 より大きくなると、感光体上のトナー像を紙等の記録材に転写する転写性が低下したり、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同士の摩擦が大きくなり、外添剤が剥離したりして、耐久性が低下する場合がある。

#### 【0053】

本発明のトナーは、その水抽出液の pH が好ましくは約 4～7 であり、更に好ましくは 5～7 である。水抽出液の pH が約 4 未満であるとトナーの環境安定性が悪くなる場合があり、一方、pH が約 7 を超えても環境安定性が悪くなる場合がある。なお、トナーの水抽出液の pH の測定は、トナー 6 g を、pH が約 7 のイオン交換水 100 g に分散させ、加熱し、10 分間煮沸した後、液の pH を測定することにより求められる。

#### 【0054】

本発明のトナーは、120℃における熔融粘度が、好ましくは 10,000 Pa・s 以下であり、更に好ましくは 100～10,000 Pa・s であり、最も好ましくは 1,000～8,000 Pa・s である。120℃における熔融粘度が上記範囲内であれば、高速での印刷によっても高画質が実現する。なお、粘度測定は、フローテスターを用いて実施することができる。

また、フローテスターによる軟化温度は、好ましくは 50～80℃であり、更に好ましくは 60～70℃であり、流動開始温度は、好ましくは 90～150℃であり、更に好ましくは 100～130℃である。軟化温度が 50℃未満であると保存性が低下する場合があり、一方、80℃を超えると定着性が低下する場合

があり、流動開始温度が90℃未満であるとホットオフセット耐性が低下する場合があり、一方、130℃を超えると定着性が低下することがある。

本発明のトナーは、示差走査熱量計によるガラス転移温度が、好ましくは0～80℃であり、更に好ましくは40～70℃である。ガラス転移温度が0℃未満であると保存性が低下する場合があり、一方、80℃を超えると定着性が低下する場合がある。

#### 【0055】

本発明のトナーは、テトラヒドロフラン（THF）不溶分量（「ゲル量」ともいう）が、好ましくは0～80重量%であり、更に好ましくは0～60重量%であり、最も好ましくは0～40重量%である。THF不溶分量が50%を超えると、グロスの低下や透明性の悪化が発生する場合がある。THF不溶分量は後述の方法によって測定することができる。

本発明のトナーは、誘電体損測定器による体積固有抵抗値（ $\log(\Omega \cdot \text{cm})$ ）が、好ましくは10～13であり、更に好ましくは10.5～12.5である。体積固有抵抗値が10未満であると、カブリが発生する場合があり、一方、13を超えると、トナー飛散、カブリ、フィルミングまたはクリーニング不良が発生する場合がある。

本発明のトナーは、高温高湿環境（H/H環境）、低温低湿環境（L/L環境）における帯電量変化が少ないこと、いわゆる環境安定性が高いことが好ましい。その際、各環境間における帯電量の変化が $5 \mu\text{C/g}$ 以下であることが好ましい。環境安定性が低いと、カブリが発生する場合がある。

#### 【0056】

本発明のトナーは、温度170℃で熔融して膜厚20 $\mu\text{m}$ にしたトナーの面積100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 中に観察される長径0.2 $\mu\text{m}$ 以上の着色顔料粒子数が、好ましくは50個以下であり、更に好ましくは30個以下であり、最も好ましくは20個以下である。長径0.2 $\mu\text{m}$ 以上の着色顔料粒子数が多いとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性が悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなる場合がある。なお、分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定することができる。

## 【0057】

本発明のトナーにおいては、トナー中に含まれる残留金属（イオン）量を制限することが望ましい。特に、マグネシウムやカルシウム等の金属（イオン）が現像剤中に残留していると、高温条件下では吸湿を起し現像剤の流動性を低下させ、画質に悪影響を及ぼす場合がある。マグネシウムやカルシウム（以下、単に残留金属という）の現像剤中の含有量の少ないものは、高温高湿条件下においても、1分間に30枚以上を印刷することのできる高速機で高い印字濃度、カブリのない良好な画質を与えることができる。トナー中の残留金属含有量は、好ましくは170ppm以下であり、更に好ましくは150ppm以下であり、最も好ましくは120ppm以下である。トナー中の残留金属含有量を低減させる方法としては、例えばトナー製造工程の脱水段階で、連続式ベルトフィルターやサイホンピーラー型セントリフュージ等の洗浄脱水機等を用いて脱水、洗浄を繰り返して行い、乾燥する方法が挙げられる。

## 【0058】

次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。本発明のトナーは、結着樹脂の原料である重合性単量体に、顔料、帯電制御樹脂及びその他の添加剤等を混合し、その混合物を水中にて液滴化し、懸濁重合、乳化重合、析出重合、ソープフリー重合等の方法で重合して、必要に応じて粒子同士を会合させることによって調製することができる。顔料を均一に分散することができ、帯電性、転写性を向上させることができる点から、懸濁重合法が好ましく用いられる。ここでは、シアン顔料を含有するトナーを懸濁重合により製造する方法について説明する。

このトナーの製造方法は、重合性単量体とシアン顔料とを含有する重合性単量体組成物を水系分散媒体中で重合する工程を有し、上記重合性単量体組成物中にラジカル重合性を有するエポキシ化合物又は酸ハロゲン化合物を含有させることを特徴とする。このように重合課程においてラジカル重合性のエポキシ化合物又は酸ハロゲン化合物を含有させることによって顔料の分散性に優れたトナーを製造することができる。

シアン顔料は帯電制御樹脂に混合して帯電制御樹脂組成物を形成してから添加

されてもよい。

#### 【0059】

帯電制御樹脂組成物の製造には、必要に応じて有機溶剤が用いられる。有機溶剤を用いる場合には、帯電制御樹脂を有機溶剤に溶解又は膨潤させて混合させることができる。これに対し、有機溶剤を用いない場合は、樹脂が柔らかくなる程度の温度まで加温して混合する必要がある。有機溶剤を用いる時には、有機溶剤の沸点との関係もあるが、加温することにより有機溶剤が蒸発する場合があるので、室温又は冷却して行うことが好ましい。なお、トナー中に有機溶剤が残存していると臭気の問題が発生する場合があるので、有機溶剤は、帯電制御樹脂組成物を製造した際又はトナーを製造した後のいずれかにおいて除去されることが好ましい。

#### 【0060】

帯電制御樹脂組成物を製造するための混合は、ロール、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、バンバリー、ブス・コニーダー等を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、臭気、毒性の問題を除去することを配慮して、有機溶剤が漏れ出ない密閉系の混合機を用いることが好ましい。また、混合機には、トルクメーターが設置されていることが、トルクのレベルで分散性を管理することができるので好ましい。

#### 【0061】

上述したようにトナーには、単層のトナーとコアシェル型のトナーがあるが、ここでは、コアシェル型トナーを製造する方法について説明する。

分散安定化剤を含有する水系分散媒体中で、重合性単量体（コア用重合性単量体）、顔料を分散させた帯電制御樹脂組成物、必要に応じて、その他の添加剤を含有する重合性単量体組成物（コア用重合性単量体組成物）を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合することにより、コア粒子を製造する。次に、更にシェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することによってコアシェル型トナーを得ることができる。

#### 【0062】

シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反

応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で製造したコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法等が挙げられる。シェル用重合性単量体は、反応系中に一括して添加するか、またはプランジャポンプ等のポンプを用いて連続的又は継続的に添加することができる。

#### 【0063】

重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4，4'-アゾビス（4-シアノバレリク酸）、2，2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド、2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

#### 【0064】

上記重合開始剤の中でも、コア用重合性単量体の重合には油溶性の重合開始剤を用いることが好ましく、シェル用重合性単量体の重合には水溶性の重合開始剤を用いることが好ましい。

コア用重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部であり、更に好ましくは0.3～15重量部であり、最も好ましくは0.5～10重量部である。重合開始剤は、重合性単量体組成物中にあらかじめ添加しておいてもよいが、場合によっては、造粒工程終了後の懸濁液に添加してもよい。シェル用重合性単量体の重合に用いられる重合開始剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、水系媒体基準で通常0.1～50重量部であり、好ましくは1～30重量部である。この量が0.1重量部未満であると重合反応が進行せず生産性が低下する場合



があり、一方、50重量部を超えると得られる重合体の分子量が小さくなり、保存性が悪くなる場合がある。

#### 【0065】

また、重合に際しては、反応系に分散安定化剤を添加してもよい。該分散安定化剤としては、例えば、硫酸カルシウム等の硫酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩等の金属化合物の塩や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定化剤は1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0066】

上記分散安定化剤の中でも、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、分散安定化剤の洗浄後の残存量が少なく、かつ画像を鮮明に再現することができるので好ましい。難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上にすることによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドが好ましく用いられる。

#### 【0067】

難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いる場合、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が $0.5\mu\text{m}$ 以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が悪化し、トナーの保存性が低下する場合がある。

#### 【0068】

上記分散安定化剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部である。分散安定化剤の使用量が0.1重量部未満であると十分な重合安定性を得ることが困難になり、重合凝集物が生成しやすくなる場合があり、一方、20重量部を超えて使用すると、重合後のトナー粒径が細かく

なりすぎ、実用的でなくなる場合がある。

#### 【0069】

また、重合に際しては、反応系に分子量調整剤を添加することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えば *t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の使用量は、重合性単量体 100 重量部に対して、好ましくは 0.01~10 重量部であり、更に好ましくは 0.1~5 重量部である。

#### 【0070】

懸濁重合の際の温度は、好ましくは 40℃ 以上であり、更に好ましくは 50~90℃ である。また、反応時間は好ましくは 1~20 時間であり、更に好ましくは 2~10 時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水および乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことが好ましい。

#### 【0071】

本発明のトナーは、そのままで電子写真の現像に用いることもできるが、通常は、トナーの帯電性、流動性、保存安定性等を調整するために、トナー粒子表面に、該トナー粒子よりも小さい粒径の微粒子（以下、外添剤という。）を付着又は埋設させてから用いることが好ましい。

#### 【0072】

外添剤としては、無機粒子や有機樹脂粒子等が挙げられる。無機粒子としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。有機樹脂粒子としては、メタクリル酸エステル重合体粒子、アクリル酸エステル重合体粒子、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体粒子、スチレン-アクリル酸エステル共重合体粒子、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、シェルがメタクリル酸エステル共重合体でコアがスチレン重合体で形成されたコアシェル型粒子等が挙げられる。磁性一成分系現像剤の場合には、鉄、コバルト、ニッケル、又はそれらを主体とする合金、又はフェライト等の酸化物等を含含有させてもよい。これらのうち、

無機酸化物粒子、特に二酸化ケイ素粒子が好適に用いられる。また、これらの微粒子は、その表面を疎水化処理して用いることができ、疎水化処理された二酸化ケイ素粒子が特に好適である。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子 100 重量部に対して、好ましくは 0.1～6 重量部である。外添剤は 2 種以上を組み合わせる用いても良い。外添剤を組み合わせる用いる場合には、平均粒子径の異なる無機粒子同士または無機粒子と有機樹脂粒子を組み合わせる方法が好適である。外添剤を前記トナー粒子に付着させるには、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。また、前述した水中での重合によってトナーを調整する場合には外添剤を水分散しトナー粒子の水分散体と混合攪拌した後に粉霧乾燥するなどの湿式方式を用いることもできる。

#### 【0073】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および％は、特に断りのない限り重量部又は重量％を表す。

#### 【0074】

本実施例では、以下の方法でトナーの評価を行った。

##### 1. トナー特性

###### (1) トナーの粒径

トナー粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) 及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径 ( $D_p$ ) との比 ( $D_v/D_p$ ) は粒径測定機 (ベックマン・コールター社製、機種名「マルチサイザー」) により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100  $\mu\text{m}$ 、媒体：イソトンII、測定粒子個数：100000個の条件で行った。

###### (2) トナー形状

トナー粒子の形状は走査型電子顕微鏡でトナー粒子の写真を撮影し、その写真をネクスス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値 ( $r_l/r_s$ ) を求めた。なお、トナーの測定個数は100個で行った。

## 【0075】

## (3) 顔料分散性

スライドガラスに適量のトナーをのせ、その上からカバーガラスを掛け、それをホットプレートにて170℃まで加熱してトナーを熔融させ、次に、カバーガラスで力を加え、トナーを押し潰した。膜厚計（アンリツ社製、商品名：K-402B）で測定したトナーの厚みが20  $\mu\text{m}$ の部分、光学顕微鏡にて観察し、100  $\mu\text{m}^2$ に存在する、長径が0.2  $\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子の個数を数え、下記評価基準に従って評価を行った。

○：長径0.2  $\mu\text{m}$ 以上の顔料が100  $\mu\text{m}^2$ 中、20個以下である。

△：長径0.2  $\mu\text{m}$ 以上の顔料が100  $\mu\text{m}^2$ 中、20個を超え50個以下である。

×：長径0.2  $\mu\text{m}$ 以上の顔料が100  $\mu\text{m}^2$ 中、50個を超える。

## 【0076】

## (4) 吸光度及び色差

トナー0.2 gを100 mlのTHFに分散し、このトナー分散液を、ポアサイズが0.45ミクロンフィルター（GL クロマトディスク 非水系 ポアサイズ：0.45  $\mu\text{m}$  クラボウ社製）にかけ、不溶分及び粒径の大きい顔料を除去した。不溶分及び粒径の大きい顔料を除去した分散液を、1 cm厚の透過測定用セルに移し、分光色差計（日本電色社製、機種名「SE-2000」）により吸光度及びL\*a\*b\*表色系における色度座標を測定した。分散液のTHF溶媒に対する色差 $\Delta E$ は、測定値から、以下の式により求めた。

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

## 【0077】

## (5) 抽出液pH

トナー6 gを、pHが約7のイオン交換水100 gに分散させ、加熱して10分間煮沸した後、液のpHを測定した。

## 【0078】

## (6) 保存性

トナーを密閉した容器に入れて、密閉した後、温度を55℃にした恒温水槽の

中に沈め、8時間経過した後に取り出して、42メッシュの篩いの上にできるだけ構造を破壊しないように移し、粉体測定機（ホソカワミクロン社製、機種名「Powder Tester」）で振動の強度を4.5に設定して、30秒間振動した後、篩い上に残ったトナーの重量を測定し、これを凝集したトナーの重量とした。この凝集したトナーの重量と試料の重量とから、トナーの保存性（重量%）を算出した。なお、トナーの保存性（重量%）は、数値が小さい方が優れたものである。

### 【0079】

## 2. 画質評価

### （1）印字濃度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（沖データ社製、商品名「マイクロライン3010c」）に印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れ、温度23℃及び湿度50%の（N/N）環境で一昼夜放置後、5%印字濃度で印字を行い、10枚目印字時に黒ベタ印字を行い、カラー反射型濃度計（X-ライト社製、商品名：404A）を用いて、印字濃度を測定した。なお、トナー量は0.35mg/cm<sup>2</sup>とした。

### 【0080】

### （2）環境耐久安定性

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター（沖データ社製、商品名「マイクロライン3010C」）に印字用紙をセットし、現像装置にトナーを入れた。温度10℃、湿度20%の（L/L）環境、温度23℃、湿度50%の（N/N）環境、温度35℃、湿度80%の（H/H）環境の各環境で一昼夜放置した後、5%濃度で初期から連続印字を行い、500枚毎にベタ印字を行い、カラー反射型濃度計（X-ライト社製、機種名「404A」）を用いて測定した印字濃度が1.3以上であり、かつベタ印字後に白紙印字を行い、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナーを粘着テープ（住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ810-3-18）で剥ぎ取り、それを新しい印字用紙に貼り付け、次に、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の色調（B）を、分光色差計（日本電色社製、機種名「SE2000」）で測定し、同様にして、

粘着テープだけを貼り付けた印字用紙の色調（A）を測定し、それぞれの色調を  $L^*a^*b^*$  空間の座標として表し、色差  $\Delta E^*$  として算出したカブリ値が 1 以下の画質を維持できる連続印字枚数を調べた。なお、試験は 10,000 枚で終了した。なお、上記画質を維持できる連続印字枚数が多いほど、環境耐久安定性が優れていると評価される。

### 【0081】

#### （3）光沢度

（1）の印字濃度を測定したベタ印字画像をグロスメーター（日本電色工業社製、商品名「VGS-SENSOR」）を用いて、画像への入射角度を  $75^\circ$  とする条件で測定した。

#### （4）コックル

A4 サイズの紙に、トナーを  $0.6 \text{ mg/cm}^2$  定着させ、紙の端がどのくらい反るかを観察した。反りが小さい方がトナー特性が優れたものである。

### 【0082】

#### 製造例 1

##### 負帯電制御樹脂組成物の製造

スチレン 82%、アクリル酸ブチル 11% 及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 7% を重合してなる負帯電制御樹脂（重量平均分子量：20000、ガラス転移温度： $65^\circ\text{C}$ ）100 部を、メチルエチルケトン 24 部及びメタノール 6 部に分散させ、冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、シアン顔料（C. I. ピグメントブルー 15：4；クラリアント社製）100 部を徐々に添加して、1 時間混練を行い、負帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隔は、初期 1 mm であり、その後、徐々に間隔を広げ、最後は 3 mm まで広げ、有機溶剤（トルエン／メタノール＝4／1 混合溶剤）を、負帯電制御樹脂組成物の混練状態を見ながら何度かに分けて追加した。

負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解し、負帯電制御樹脂組成物のトルエン 5% 溶液を得た。ガラス板上に間隔が  $30 \mu\text{m}$  のドクターブレードで混合溶液を塗布し、乾燥させ、シートを作製した。このシート

を光学顕微鏡にて観察したところ、長径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子は存在しなかった。

### 【0083】

#### 実施例 1

イオン交換水 250 部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.8 部を溶解した水溶液に、イオン交換水 50 部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）6.9 部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径  $D_{50}$ （個数粒径分布の 50% 累積値）と  $D_{90}$ （個数粒径分布の 90% 累積値）は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD 2000A」）により測定した。この粒径分布測定器による測定においては、屈折率 =  $1.55 - 0.20i$ 、超音波照射時間 = 5 分間、液滴測定時の分散媒として 10% 食塩水使用の条件で行った。

### 【0084】

スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9.875 部及びグリシジルメタクリレート 0.25 部からなるコア用重合性単量体組成物と、製造例 1 で得られた負帯電制御樹脂組成物とのマスターバッチ 10 部を溶解分散させた溶液に、 $t$ -ドデシルメルカプタン 3 部及びジペンタエリスリトールヘキサミリスレート 10 部を入れ、攪拌、混合して均一分散し、コア用単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル 2 部及び水 100 部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD 2000A」）で測定したところ、 $D_{90}$  が  $1.7\mu\text{m}$  であった。

### 【0085】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.0 部）に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、 $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名「パーブチル O」）6 部を添加し、次いで 15,000 rpm で回転するエバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN

303V」)を用いて剪断攪拌を行い、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃の温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ100%に達した時に、反応器内の反応物をサンプリングし、コアの粒径を測定した。コアの粒径は7.3  $\mu\text{m}$ であった。前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水65部に溶解した水溶性開始剤(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」)(2,2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)0.2部を反応器に入れた。重合反応を4時間継続した後、反応を停止し、pH9.5のトナー粒子の水分散液を得た。

#### 【0086】

上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸を加え、系のpHを5以下に調整して酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

乾燥したトナーを取り出し、測定した体積平均粒径(DV)は7.5  $\mu\text{m}$ であり、体積平均粒径(Dv)/個数平均粒径(Dp)は1.24であった。また、 $r_l/r_s$ は1.1であり、テトラヒドロフラン不溶分量は0%であった。また、100  $\mu\text{m}^2$ に存在する、長径が0.2  $\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子を数えたところ、100  $\mu\text{m}^2$ 中の長径が0.2  $\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子は7個であった。

#### 【0087】

上述のようにして得られたトナー粒子100部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(日本エアロジル社製:RX-200)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合し、負帯電性トナーを調製した。得られたトナーの特性及び画像等の評価を上述のようにして行った。その結果を表1に示す。

#### 【0088】

##### 実施例2

コア用重合性単量体組成物として、スチレン90部、アクリル酸ブチル9.5部及びグリシジルメタクリレート0.5部からなる単量体組成物を用いた以外は



実施例 1 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) は  $7.8 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径 ( $D_v$ ) / 個数平均粒径 ( $D_p$ ) は 1.28 であった。また、 $r_l / r_s$  は 1.1 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0% であった。また、 $100 \mu\text{m}^2$  に存在する、長径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu\text{m}^2$  中の長径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上の顔料粒子は 5 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 1 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0089】

##### 実施例 3

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 9.5 部及びメタクリルクロリド 0.5 部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 1 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 ( $D_V$ ) は  $7.7 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径 ( $D_V$ ) / 個数平均粒径 ( $D_p$ ) は 1.32 であった。また、 $r_l / r_s$  は 1.2 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0% であった。また、 $100 \mu\text{m}^2$  に存在する、長径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu\text{m}^2$  中の長径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上の顔料粒子は 8 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 1 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 1 に示す。

#### 【0090】

##### 実施例 4

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 8 部及びグリシジルメタクリレート 2 部からなる単量体組成物を用いた以外は実施例 1 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径 ( $D_v$ ) は  $7.8 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径 ( $D_v$ ) / 個数平均粒径 ( $D_p$ ) は 1.39 であった。また、 $r_l / r_s$  は 1

． 2であり、テトラヒドロフラン不溶分量は0%であった。また、 $100\mu\text{m}^2$ に存在する、長径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子を数えたところ、 $100\mu\text{m}^2$ 中の長径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子は3個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表1に示す。

### 【0091】

#### 比較例1

スチレン90部及びアクリル酸ブチル10部からなるコア用重合性単量体組成物と、スチレン82%、アクリル酸ブチル11%及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7%を重合してなる負帯電制御樹脂（重量平均分子量：20000、ガラス転移温度：65℃）5部と、シアン顔料（C. I. ピグメントブルー15：4；クラリアント社製）5部とを溶解分散させた溶液に、 $t$ -ドデシルメルカプタン3部及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート10部を入れ、攪拌、混合して均一分散し、コア用単量体組成物を得た。

一方、メタクリル酸メチル2部及び水100部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、粒径分布測定装置（島津製作所社製、機種名「SALD 2000A」）で測定したところ、D90が $1.9\mu\text{m}$ であった。

### 【0092】

実施例1で用いた水酸化マグネシウムコロイド分散液（コロイド量：4.0部）に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、 $t$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名「パーブチルO」）6部を添加し、次いで15,000rpmで回転するエバラマイルダー（荏原製作所（株）製、商品名「MDN303V」）を用いて剪断攪拌を行い、単量体組成物の液滴を造粒した。この造粒したコア用単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、90℃の温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ100%に達した時に、反応器内の反応物をサンプリングし、コアの粒径を測定した。コアの粒径は $7.4\mu\text{m}$ であった。

。前記シェル用重合性単量体の水分散液、及び蒸留水 65 部に溶解した水溶性開始剤（和光純薬工業（株）製、商品名「VA-086」）（2, 2'-アゾビス（2-メチル-N（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド）0.2 部を反応器に入れた。重合反応を 4 時間継続した後、反応を停止し、pH 9.5 のトナー粒子の水分散液を得た。

#### 【0093】

上述のようにして得られたトナー粒子の水分散液を攪拌しながら硫酸を加え、系の pH を 5 以下に調整して酸洗浄（25℃、10 分間）を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水 500 部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて 45℃で 2 昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径（ $D_v$ ）は  $7.5 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径（ $D_v$ ）／個数平均粒径（ $D_p$ ）は 1.19 であった。また、 $r_l / r_s$  は 1.2 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0% であった。また、 $100 \mu\text{m}^2$  に存在する、長径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu\text{m}^2$  中の長径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上の顔料粒子は 51 個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例 1 と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 2 に示す。

#### 【0094】

##### 比較例 2

コア用重合性単量体組成物として、スチレン 90 部、アクリル酸ブチル 8 部及びエポキシ樹脂 2 部からなる単量体組成物を用い、帯電制御樹脂に代え、サリチル酸アルミニウム 0.5 部を用いた以外は実施例 1 と同様に操作を行い、トナー粒子を得た。

得られたトナー粒子の体積平均粒径（ $D_v$ ）は  $7.6 \mu\text{m}$  であり、体積平均粒径（ $D_v$ ）／個数平均粒径（ $D_p$ ）は 1.30 であった。また、 $r_l / r_s$  は 1.2 であり、テトラヒドロフラン不溶分量は 0% であった。また、 $100 \mu\text{m}^2$  に存在する、長径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上の顔料粒子を数えたところ、 $100 \mu\text{m}^2$  中

の長径が $0.2\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子は31個であった。

また、得られたトナー粒子について実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーの特性及び画像等の評価を実施例1と同様にして行った。その結果を表2に示す。

【0095】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
トナー特性				
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	7.5	7.8	7.7	7.8
粒径分布	1.24	1.28	1.32	1.39
平均球形度	1.1	1.1	1.2	1.2
最大吸収波長 (nm)	660	660	660	660
吸光度	0.62	0.86	0.94	1.47
色差	30	43	42	68
抽出液 pH	5.8	6.2	5.9	6.0
顔料分散性	○ (7個)	○ (5個)	○ (8個)	○ (3個)
保存性	0.1	0.3	0.2	0.2
画質評価				
印字濃度	1.35	1.44	1.50	1.65
環境耐久保存性				
L/L環境	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上
N/N環境	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上
H/H環境	10000以上	10000以上	10000以上	10000以上
光沢度	58	60	61	63
コックル	1.5	1.4	1.4	1.3

【0096】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2
トナー特性		
体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	7.5	7.6
粒径分布	1.19	1.30
平均球形度	1.2	1.1
最大吸収波長 (nm)	660	660
吸光度	0.03	0.10
色差	0.2	4.0
抽出液 pH	6.5	6.8
顔料分散性	× (51 個)	△ (31 個)
保存性	0.2	4
画質評価		
印字濃度	0.85	0.91
環境耐久保存性		
L/L 環境	9500	7000
N/N 環境	10000 以上	5500
H/H 環境	9000	4000
光沢度	55	48
コックル	1.6	1.3

## 【0097】

表 1 及び表 2 から明らかなように、実施例 1～4 のトナーは、比較例 1～2 のトナーに比べ、顔料の分散性に優れるものである。また、実施例 1～4 のトナーは、比較例 1～2 のトナーに比べ、トナーの評価、その他の画質評価においても優れている。

## 【0098】

## 比較例 3

比較例 2 で得られたトナーを用いて、印字濃度及びコックルの評価を、単位面積当たりに用いるトナー量を 2 倍にして行った。印字濃度は 1.51 であり、コックルの評価においては、紙の端の反りが 2.8 cm であった。

【 0 0 9 9 】

## 【発明の効果】

以上詳述した通り、トナー 0. 2 g を 1 0 0 m l のテトラヒドロフランに分散させた分散液をポアサイズが 0. 4 5  $\mu$  m のフィルターで濾過して得られた濾液は、分光光度計で測定した際に 6 4 0 ~ 6 8 0 n m に最大吸収を有し、0. 2 以上の吸光度を有する本発明のトナーは、顔料の分散性に優れ、かつ良好な画像を得ることのできるものである。

また、本発明のトナーの製造方法によれば、顔料の分散性に優れ、かつ良好な画像を得ることのできるトナーが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 顔料の分散性に優れるとともに良好な画像を得ることができるトナーを提供すること。

【解決手段】 本発明のトナーは、少なくとも顔料及び結着樹脂を含有し、該トナー 0.2 g を 100 ml のテトラヒドロフランに分散させた分散液をポアサイズが 0.45  $\mu$ m のフィルターで濾過して得られた濾液が、分光光度計で測定した際に、640～680 nm に最大吸収を有し、0.2 以上の吸光度を有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 7 9 0 0 3
受付番号	5 0 2 0 1 4 3 1 8 0 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月25日
-------	-------------

次頁無



特願 2 0 0 2 - 2 7 9 0 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 2 9 1 1 7 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

新規登録

住 所  
氏 名

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号  
日本ゼオン株式会社